

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

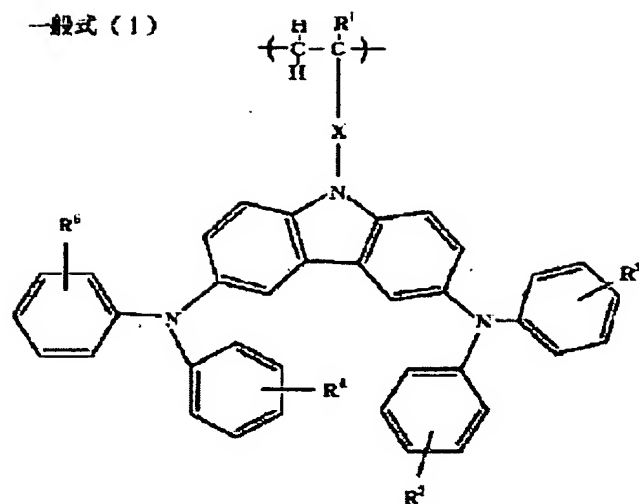
**Patent number:** JP2002124389  
**Publication date:** 2002-04-26  
**Inventor:** SAKAKIBARA MITSUHIKO;  
YASUDA HIROYUKI; NEGORO  
YASUNORI  
**Applicant:** JSR CORP; FUTABA DENSHI  
KOGYO KK; KOKUSAI KIBAN  
ZAIRO KENKYUSHO  
**Classification:**  
**- international:** *C08F12/26; C08F20/34;  
C08F20/60; C08F26/06;  
C09K11/06; H05B33/14;  
H05B33/22; C08F12/00;  
C08F20/00; C08F26/00;  
C09K11/06; H05B33/14;  
H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22;  
C08F12/26; C08F20/34;  
C08F20/60; C08F26/06;  
C09K11/06; H05B33/14*  
**- european:**  
**Application number:** JP20000314940 20001016  
**Priority number(s):** JP20000314940 20001016

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002124389**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element that has low starting voltage of luminance and high luminous efficiency, and is superior in durability. **SOLUTION:** The organic electroluminescent element comprises a positive hole transport layer that contains a carbazole system polymer having a structure unit as expressed in Formula (I). In the

Formula, R1 expresses hydrogen atom, alkyl group or phenyl group, R2, R3, R4 and R5 each independently expresses hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, phenyl group or dialkylamino group, and X expresses a single bond or a phenylene group, carbonyl group, or a bivalent organic group containing one or both of these.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-124389

(P 2 0 0 2 - 1 2 4 3 8 9 A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ド (参考)

H05B 33/22

H05B 33/22

D 3K007

C08F 12/26

C08F 12/26

4J100

20/34

20/34

20/60

20/60

26/06

26/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-314940 (P 2000-314940)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000.10.16)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(71) 出願人 597114270

株式会社国際基盤材料研究所

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

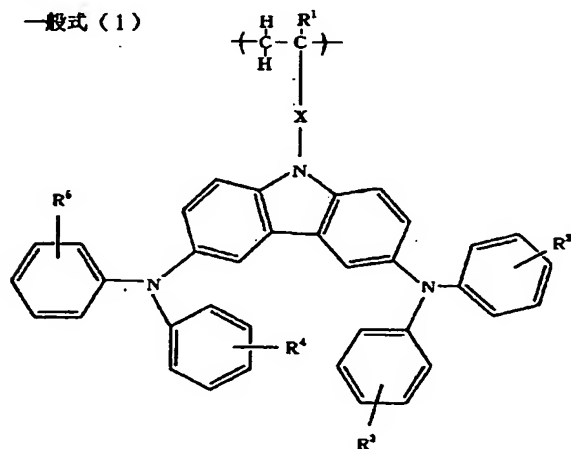
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表される構造単位を有するカルバゾール系重合体を含有してなる正孔輸送層を具えてなる。

一般式(1)



[R<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基またはフェニル基、  
R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基、X は、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれら的一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。]

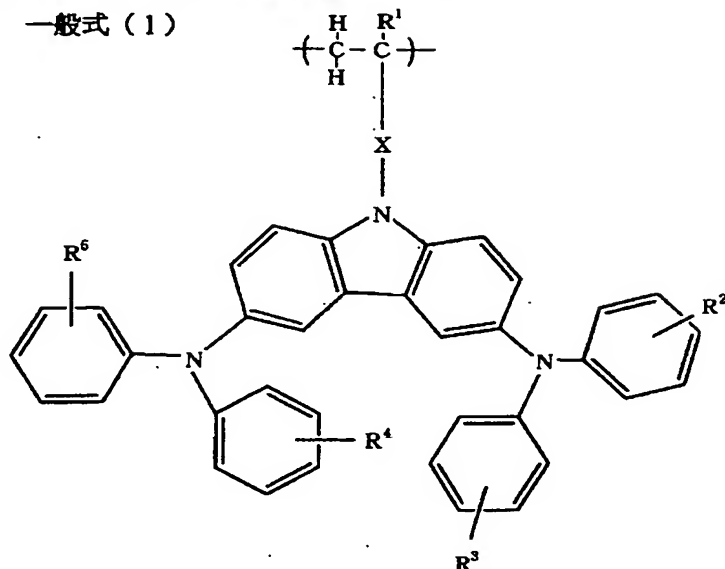
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位を有するカルバゾール系重合体を含有してなる正孔輸送層

を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(1)



【式中、R<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。Xは、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれら的一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。】

【請求項2】 カルバゾール系重合体は、一般式(1)で表される構造単位を5質量%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 正孔輸送層は、一般式(1)で表される構造単位を有するカルバゾール系重合体と、当該カルバゾール系重合体以外の重合体とを含有してなり、当該正孔輸送層を構成する全重合体における一般式(1)で表される構造単位の割合が5質量%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔輸送材料や電子輸送材料として、有機材料が使用され始めており、このような有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）の研究が活発に行われている。かかる有機EL素子を構成する有機材料においては、優れた耐久性を有するものであること、高い発光効率を得られるものであることが要求される。

【0003】 従来、正孔輸送性能を有する有機材料としては、ジアミン誘導体、N、N'-ジフェニル-N，N'-ジ（3-メチルフェニル）-4，4'-ジアミノビフェニル（以下、「m-TPD」ともいう。）などの芳香族アミン系化合物などの低分子有機材料、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料が知られている。然るに、上記の低分子有機材料は、物理的または熱的な耐久性に乏しいものであるため、当該低分子有機材料により正孔輸送層を構成する場合には、有機EL素子の駆動中または保存中に当該正孔輸送層が変質してしまう、という欠点がある。また、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料は、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）が非常に高いものであるため、優れた耐久性、すなわち長い使用寿命を有する正孔輸送層が得られるが、発光開始電圧が非常に高く、また、正孔輸送性能が十分なものではないために発光効率が低く、実用上問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

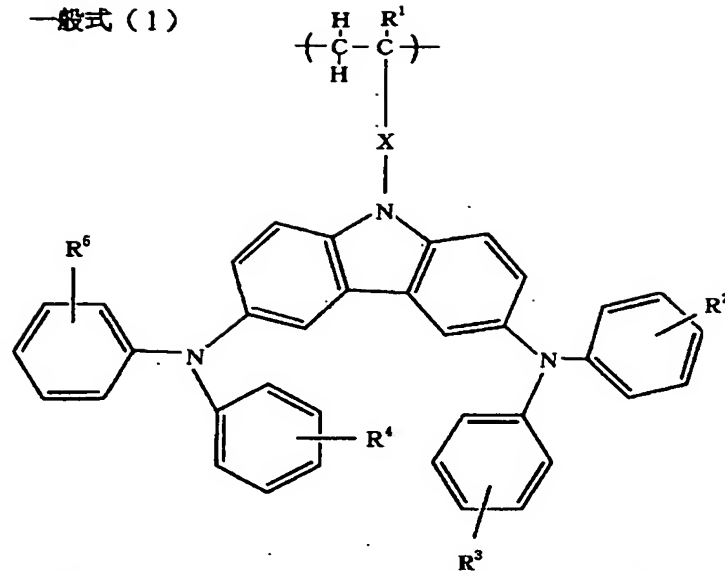
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、下記一般式(1)で表される構造単位を有するカルバゾール系重合体を含有してなる正孔輸送層を有することを特徴とする。

【0006】

【化2】

一般式 (1)



【0007】〔式中、 $R^1$  は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。 $X$ は、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれらの一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。〕

【0008】本説明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、前記カルバゾール系重合体は、上記一般式 (1) で表される構造単位を5質量%以上含有することが好ましい。また、前記正孔輸送層は、上記一般式

(1) で表される構造単位を有するカルバゾール系重合体と、当該カルバゾール系重合体以外の重合体とを含有してなるものである場合には、当該正孔輸送層を構成する全重合体における一般式 (1) で表される構造単位の割合が5質量%以上であることが好ましい。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極層と、前記正孔輸送層と、発光層と、陰極層とを有することが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。図1は、本発明の第1の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子においては、透明基板1上に、陽極層（ホール注入電極層）2が設けられ、この陽極層2上には、正孔輸送層10が設けられ、この正孔輸送層10上には、発光層15が設けられ、この発光層15上には、陰極層（電子注入電極層）3が設けられている。そして、陽極層2および陰極層3は直流電源5に接続されている。

【0010】透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板、石英ガラス基板などを用いることができる。陽極層2としては、仕事関数の大きい（例えば4 eV以上）材料よりなるもの、例えばITO膜、酸化スズ（S

$nO_2$ ）膜、酸化銅（CuO）膜、酸化亜鉛（ZnO）膜などを用いることができる。正孔輸送層10は、上記一般式 (1) で表される構造単位（以下、「特定構造単位」という。）を有するカルバゾール系重合体（以下、「特定のカルバゾール系重合体」ともいう。）を含有してなるものである。

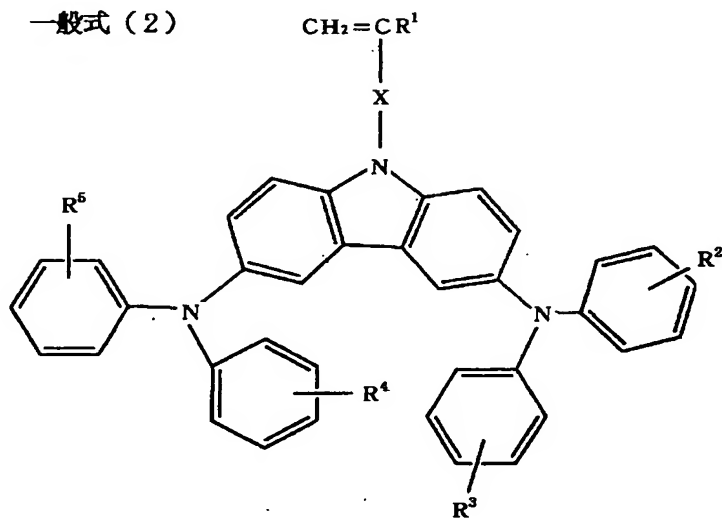
【0011】特定構造単位を示す一般式 (1) において、 $R^1$  は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示す。ここで、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～18のアルキル基が挙げられる。そして、一般式 (1) において  $R^1$  としては、メチル基、エチル基などの炭素数1～3のアルキル基、水素原子が好ましい。

【0012】また、一般式 (1) における  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示し、全部が同一のものであっても、その一部または全部が異なったものであってもよい。ここで、アルキル基としては、特に限定されるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などの炭素数が1～8のアルキル基が好ましい。特に、高い正孔輸送性能が得られる点では、メチル基が好ましく、有機溶剤に対して高い溶解性を有する重合体を得られる点では、炭素数が大きい（例えば炭素数が8）アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数が1～8のアルコキシ基が好ましく、特に、高い正孔輸送性能が得られる点では、メトキシ基が好ましい。ジアルキルアミノ基としては、特に限定されるものではないが、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基などの炭素数が1～8のアルキル基を有するものが好ましく、特に、高い正孔輸送性能が得られる点では、ジ-n-プロピルアミ

ノ基、ジ-*i*-プロピルアミノ基が好ましい。そして、一般式(1)において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の組み合わせとしては、両者のいずれか一方が水素原子であって、他方がアルキル基であるもの、また R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の組み合わせとしては、両者のいずれか一方が水素原子であって、他方がアルキル基であるものが好ましい。また、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> の各々が、水素原子以外のものである場合には、それぞれの位置はメタ位またはパラ位であることが好ましい。

【0013】一般式(1)においてXは、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれらの一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。カルボニル基を含有する2価の有機基としては、例えば-COO-で表される基(オキシカルボニル基)、-CONH-で表される基(イミノカルボニル基)または-CONHC(=O)-で表される基(ウレイレン基)が挙げられる。フェニレン基を含有する2価の有機基としては、例えば-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、H<sub>2</sub>C=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、O-で表される基が挙げられる。また、カルボニル基およびフェニレン基の両方を含有する2価の有機基としては、例えば下記式(イ)で表される基、または下記式(ロ)で表される基が挙げられる。ここで、フェニレン基およびこれを含有する2価の有機基は、o-体、m-体、p-体のいずれであってもよいが、p-体であることが好ましい。そして、一般式(1)においてXとしては、式(イ)で表される基、式(ロ)で表される基、フェニレン基が好ましい。

【 0 0 1 4 】

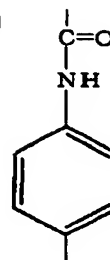


【0019】〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。Xは、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれらの一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。〕

[ 0 0 2 0 ]

【化3】

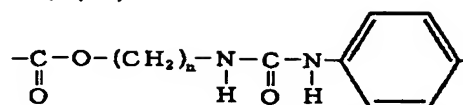
式(イ)



[ 0 0 1 5 ]

【化4】

式 (口)



【0016】〔式(□)において、繰り返し数 $n$ は、1  
～10の整数である。〕

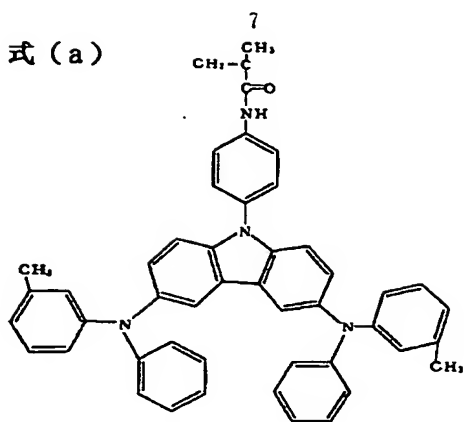
【0017】このような特定構造単位は、下記一般式(2)で表されるカルバゾール誘導体(以下、「特定単量体」ともいう。)から得られるものであり、かかる特定単量体の好ましい具体例としては、例えば下記式(a)で表されるもの、下記式(b)で表されるもの、下記式(c)で表されるものおよび下記式(d)で表されるものなどが挙げられる。

【0018】

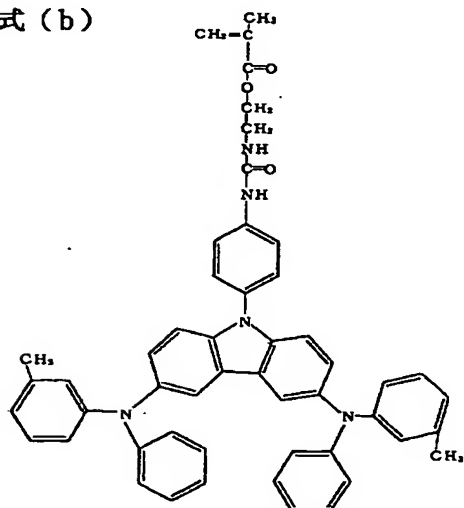
【化5】

【化6】

式(a)



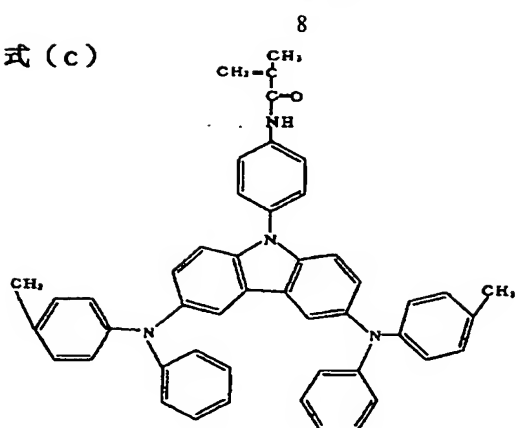
式(b)



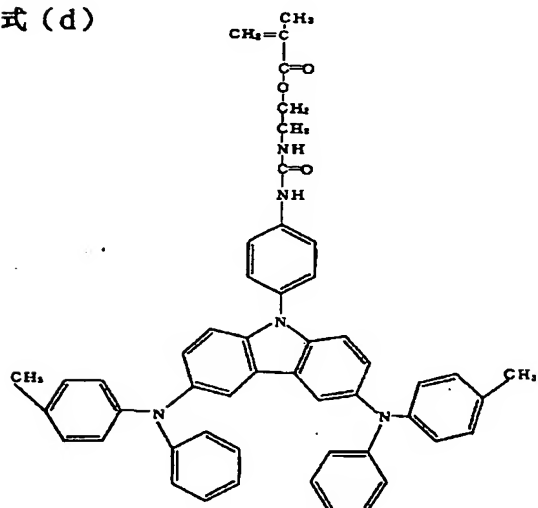
【0021】

【化7】

式(c)



式(d)



【0022】このような特定単量体は、例えばカルバゾールを出発物質として、当該カルバゾールの窒素に結合する水素原子並びに3および6の位置番号の各炭素原子に結合する水素原子に対して種々の置換反応を行うことにより得られる。具体的な一例として、上記式(a)で表されるカルバゾール誘導体の製造方法を説明すると、

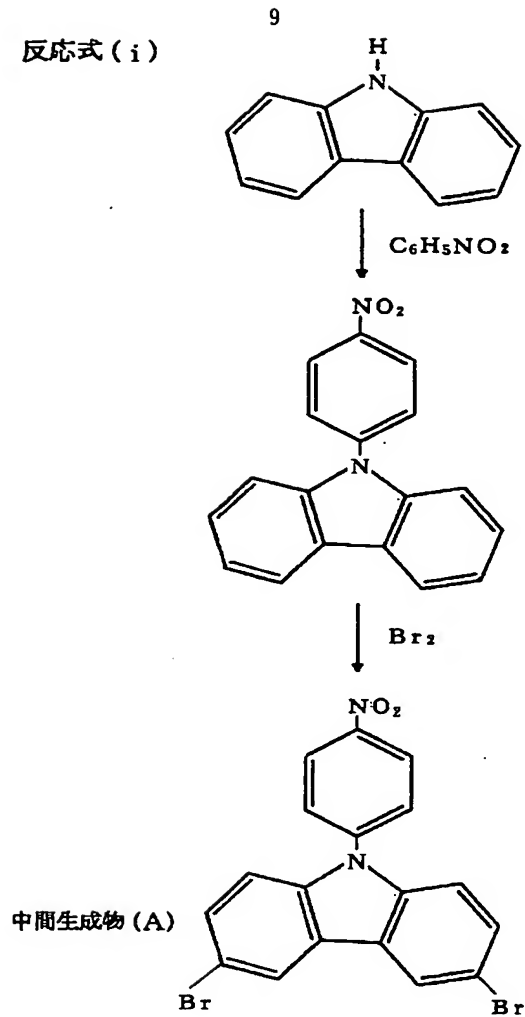
30 先ず、カルバゾールに、例えばニトロベンゼンを反応させることにより、当該カルバゾールの窒素に結合する水素原子をニトロフェニル基に置換し、さらに、例えば臭素を反応させることにより、3および6の位置番号の各炭素原子に結合する水素原子を臭素原子に置換し、これにより、中間生成物(A)(3,6-ジブロム[N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール])を得る。この

40 合成工程を、反応式(i)に示す。

【0023】

【化8】

反応式(i)



【0024】このようにして得られる中間生成物 (A) に、例えばm-トリルフェニルアミンを反応させることにより、臭素原子をトリルフェニルアミノ基に置換することにより中間生成物 (B) (3, 6-ビス (m-トリルフェニルアミノ) [N-(p-ニトロフェニル) カルバゾール]) を得、更に、例えば中間生成物 (B) に対して水素添加反応を行うことにより、ニトロ基をアミノ基に変換し、中間生成物 (C) (3, 6-ビス (m-トリルフェニルアミノ) [N-(p-アミノフェニル) カルバゾール]) を得る。この合成工程を、反応式 (ii) および反応式 (iii) に示す。

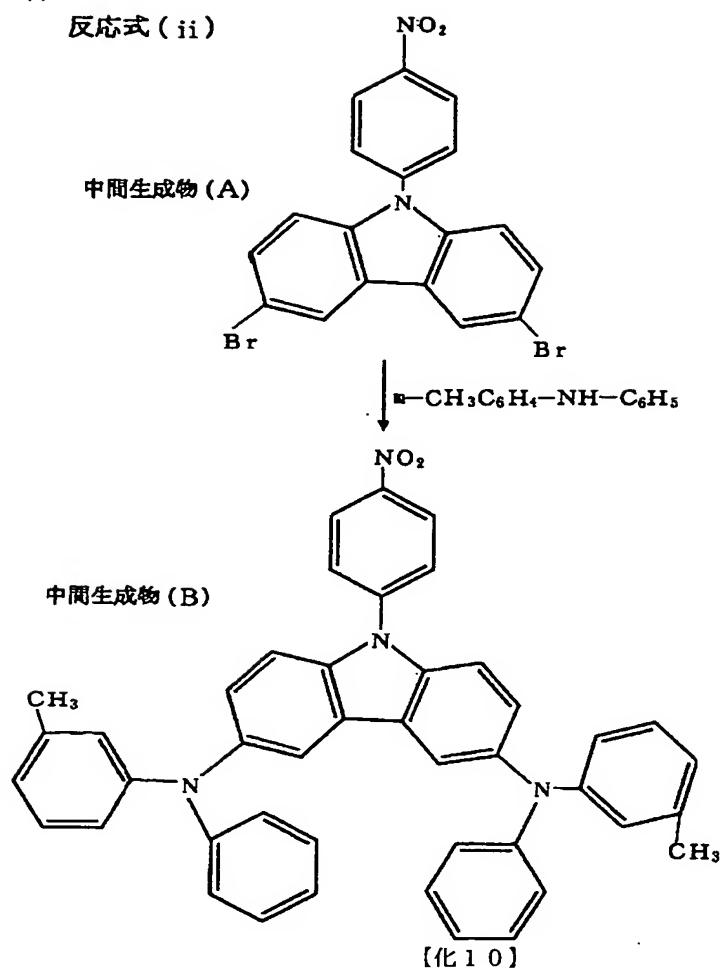
【0025】

【化9】

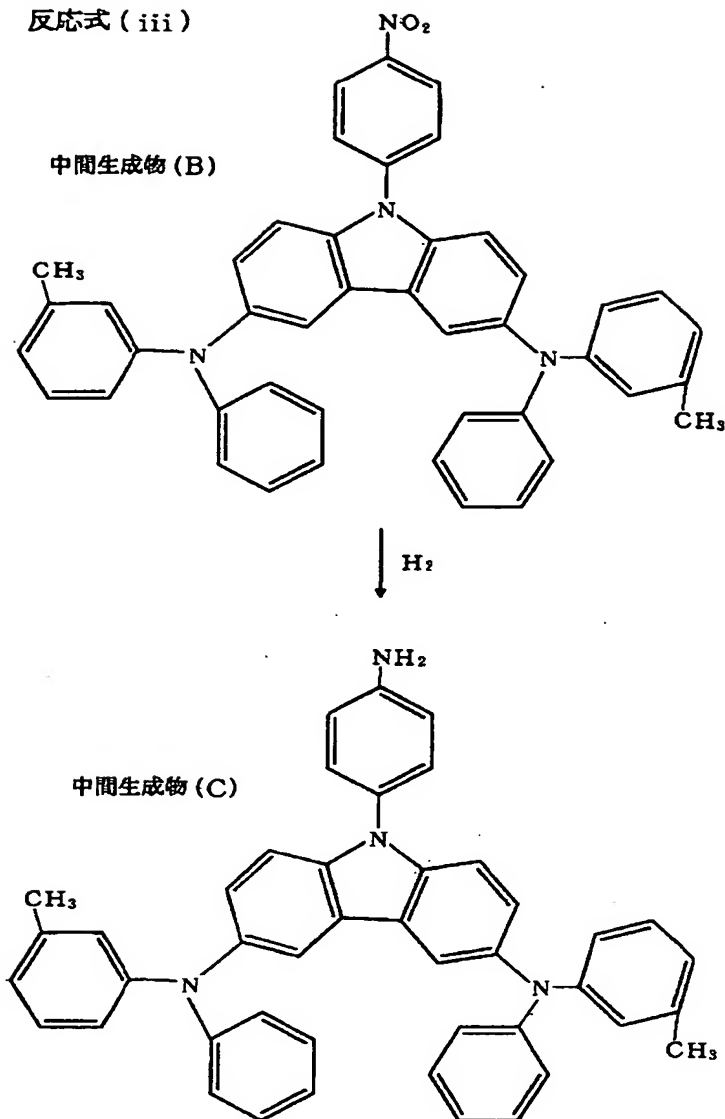


11

反応式 (ii)



【0026】



【0027】そして、得られる中間生成物 (C) に、例えばメタクリロイルクロライドを反応させることにより、式 (a) で表されるカルバゾール誘導体を製造することができる。

【0028】また、式 (b) で表されるカルバゾール誘導体を製造する方法を説明すると、上記式 (a) で表されるカルバゾール誘導体の製造方法と同様に、カルバゾールを出発物質として上記中間生成物 (C) を合成し、当該中間生成物 (C) に、例えば2-イソシアナートエチルメタクリレートを反応させることにより、式 (b) で表されるカルバゾール誘導体を製造することができる。

【0029】特定のカルバゾール系重合体は、特定構造単位のみよりなるもの、すなわち特定単量体の単独重合体であっても、特定構造単位と他の構造単位とを有するもの、すなわち特定単量体と、これと共重合可能な単量体（以下、「共重合性単量体」という。）との共重合体であってもよい。

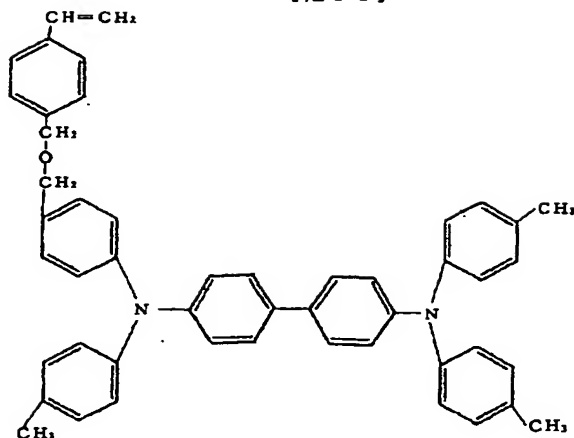
【0030】特定のカルバゾール系重合体が、特定単量体と共重合性単量体との共重合体である場合には、特定構造単位の含有割合が5質量%以上、特に10質量%以上であることが好ましい。特定構造単位の含有割合が5質量%未満である場合には、得られる正孔輸送層10は、正孔輸送性能および耐久性が低いものとなりやすい。

40 【0031】かかる共重合性単量体としては、例えばN-ビニルカルバゾール、N-(4-ビニルフェニル)カルバゾール、N-ビフェニルビニルカルバゾールなどの特定単量体以外のカルバゾール誘導体、下記式 (e) で表される化合物、下記式 (f) で表される化合物、下記式 (g) で表される化合物などのビニル芳香族アミン類、p-ビニルトリフェニルアミン、p-メタクリロイルトリフェニルアミンなどの正孔輸送能を有する単量体を挙げることができ、特にN-ビニルカルバゾールが好ましい。これらの共重合性単量体は、1種単独でまたは50 2種以上を組み合わせ用いることができる。

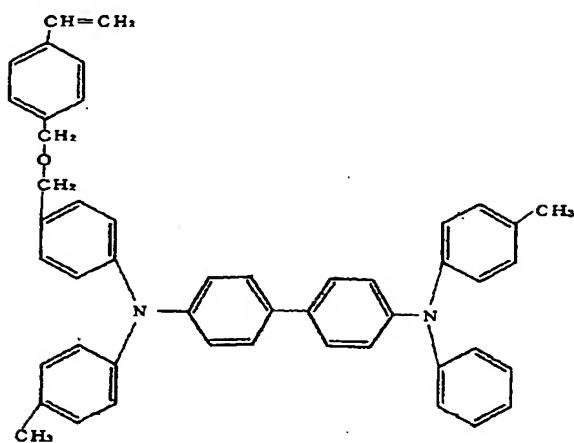
【0032】

【化11】

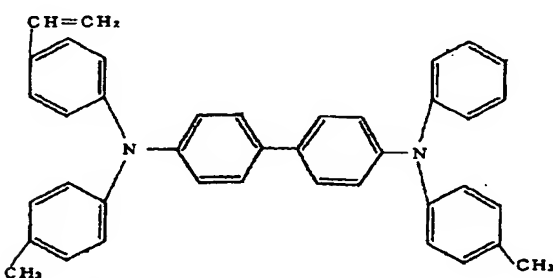
式 (e)



式 (f)



式 (g)



【0033】特定のカルバゾール系重合体の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1000~1000000、特に5000~300000であることが好ましい。この重量平均分子量が1000未満である場合には、当該重合体が耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、当該重合体はその溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、正孔輸送層10を湿式法により形成する際に、ハンドリング性が低下し、また、正孔輸送層形成溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。また、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは、特に限定されるものではないが、分子量のそろった重合体、すなわち比Mw/Mnが比較的小さいものが好ましい。

【0034】特定のカルバゾール系重合体は、特定単量体または特定単量体と共重合性単量体との混合単量体を、適宜の重合法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法で重合することにより製造することができる。また、分子量分布の狭いカルバゾール系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法が用いられる。

【0035】通常のラジカル重合法によって特定のカルバゾール系重合体を得る場合には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)などの過酸化物、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのジチオカルバメート誘導体などの公知のラジカル開始剤を重合触媒として用いたラジカル重合法を利用することができる。また、リビングラジカル

重合法によって特定のカルバゾール系重合体を得る場合には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシド (TEMPO) などのN-オキシラジカルと、上記のラジカル重合開始剤とを組み合わせた触媒系によるリビングラジカル重合法、アトムトランスファー重合などによるリビングラジカル重合法を利用することができる。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して1~0.00001モルである。このようなラジカル重合法において、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン、2-エチルペンタノン、エチルイソアミルケトンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテルやジエチレングリコールジメチルエーテルなどの脂肪族エーテル類などのエーテル系溶媒を用いることができる。また、反応温度は、例えば0~200℃であり、その反応時間は、例えば0.5~72時間である。

【0036】通常のアニオン重合法によって特定のカルバゾール系重合体を得る場合には、例えば、ナフチルナトリウムなどのアルフィン触媒、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、フェニルリチウムなどのアリアルリチウム、ジエチル亜鉛などのアルキル亜鉛、リチウムアルキルマグネシウム、リチウムアルキルバリウムなどのアロキド体などのアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属による有機金属化合物をアニオン重合触媒として用いたアニオン重合法を利用することができる。特に、アニオン重合触媒としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物を用いることが好ましい。また、リビングアニオン重合法によって特定のカルバゾール系重合体を得る場合には、ブチルリチウム、エチルリチウム、エチルナトリウムなどの触媒によるリビングアニオン重合法を利用することができる。このようなアニオン重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して1.0~0.0001モルである。このようなアニオン重合法において、重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-50~100℃であり、その反応時間は、例えば0.25~48時間である。

【0037】通常のカチオン重合法によって特定のカルバゾール系重合体を得る場合においては、トリフルオロボレート、四塩化錫などのルイス酸、硫酸、塩酸などの無機酸、カチオン交換樹脂などの公知のカチオン重合触媒を用いたカチオン重合法を利用することができる。ま

た、リビングカチオン重合法によって特定のカルバゾール系重合体を得る場合には、HI、HI-ZnI<sub>2</sub>などの触媒によるリビングカチオン重合法を利用することができる。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して0.01~0.00001モルである。このようなカチオン重合法において、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼンなどに代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼンなどの高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50℃であり、その反応時間は、例えば0.5分~24時間である。

【0038】本発明の有機EL素子においては、正孔輸送層10は、特定のカルバゾール系重合体のみににより構成されていても、特定のカルバゾール系重合体と、当該特定のカルバゾール系重合体以外の重合体（以下、「他の重合体」という。）とにより構成されていてもよい。ここで、特定のカルバゾール系重合体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0039】正孔輸送層10を特定のカルバゾール系重合体と他の重合体とにより形成する場合には、全重合体における特定構造単位の含有割合が5質量%以上、特に10質量%以上であることが好ましい。特定構造単位の含有割合が5質量%未満である場合には、得られる有機EL素子は、発光開始電圧が高いものとなりやすく、また、発光効率が低く、耐久性も低いものとなりやすい。

【0040】正孔輸送層10を構成する他の重合体としては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリ(4-ビニルフェニル)カルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、ビニルカルバゾールと2-(4-ビニルフェニル)-5-ナフチル-1, 3, 5-オキサジアゾールとの共重合体などの公知の正孔輸送能を有する重合体などを挙げることができ、好ましくはポリ(4-ビニルフェニル)カルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、ビニルカルバゾールと2-(4-ビニルフェニル)-5-ナフチル-1, 3, 5-オキサジアゾールとの共重合体を挙げることができる。これらの他の重合体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0041】また、正孔輸送層10には、種々の染料、レーザー色素などが含有されていてもよく、その割合は、正孔輸送層10を構成する全材料の0.1~10質量%であることが好ましい。このような染料、レーザー色素などが正孔輸送層10中に含有されることにより、得られる有機EL素子は、発光が促進されると共に、一層長い使用寿命を有するものとなる。

【0042】発光層15を構成する発光材料としては、トリスキノリノラートアルミニウムに代表されるヒドロキシキノリンの金属錯化合物や、ヒドロキシベンズオキサゾ

ール、ヒドロキシベンズチアゾールの金属錯化物などを用いることができる。陰極層 3 としては、仕事関数の小さい (例えば 4 eV 以下) 材料よりなるもの、例えばアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜、またはこれらの金属と他の金属との合金膜などを用いることができる。正孔輸送層 10 および発光層 15 の各々の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10~1000 nm、好ましくは 50~200 nm の範囲で選択される。

【0043】このような有機 EL 素子は、例えば以下のようにして製造することができる。まず、透明基板 1 の表面に、陽極層 2 を形成し、この陽極層 2 の表面に、特定のカルバゾール系重合体および必要に応じて用いられるその他の材料が適宜の有機溶剤中に溶解されてなる正孔輸送層形成溶液を塗布し、得られた塗布膜を加熱処理することにより、当該塗布膜中の有機溶剤が除去されて正孔輸送層 10 が形成される。次いで、正孔輸送層 10 の表面に発光層 15 を形成し、その後、発光層 15 の表面に陰極層 3 を形成し、以て、図 1 に示す構成の有機 EL 素子が製造される。

【0044】以上において、陽極層 2 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができる。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えば ITO 膜が形成されてなる市販の材料を用いることもできる。

【0045】正孔輸送層形成溶液を調製するための有機溶剤としては、正孔輸送層 10 を形成するための材料

(特定のカルバゾール系重合体および必要に応じて用いられるその他の材料) を溶解し得るものが用いられ、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、乳酸エチル、ペグミア、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が 70~150℃程度の有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の使用割合は、正孔輸送層 10 を形成するための材料の種類によって異なるが、通常、正孔輸送層形成溶液中の正孔輸送層 10 を形成するための材料の濃度が 0.1~10 重量%となる割合である。また、正孔輸送層形成溶液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法などを利用することができる。

【0046】また、発光層 15 を形成する方法としては、(1) 発光材料を、正孔輸送層 10 の表面に真空蒸着することにより、発光層 15 を形成する乾式法、

(2) 発光材料が適宜の有機溶剤中に溶解されてなる発

光層形成溶液を、正孔輸送層 15 の表面に塗布して加熱処理することにより、発光層 15 を形成する湿式法などを利用することができる。湿式法を利用する場合においては、発光層形成溶液を調製するための有機溶剤としては、発光材料を溶解し得るものであれば、種々のものを用いることができ、その具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類、N-メチルピロリドン等のアミド類、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、テトラクロロエタン等のハロゲン化合物などが挙げられる。有機溶剤の使用割合は、発光材料の種類によって異なるが、通常、発光層形成溶液中の発光材料の濃度が 0.5~10 重量%となる割合である。発光層形成溶液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法などを利用することができる。また、陰極層 3 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタリング法などを利用することができる。

【0047】上記の第 1 の実施の形態に係る有機 EL 素子においては、直流電源 5 により、陽極層 2 と陰極層 3 との間に直流電圧が印加されると、正孔輸送層 10 および発光層 15 が発光し、この光は陽極層 2 およびガラス基板 1 を介して放射される。このような構成の有機 EL 素子は、正孔輸送層 10 が、特定のカルバゾール系重合体を含有してなるため、発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れたものである。

【0048】図 2 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る有機 EL 素子の構成を示す説明用断面図である。この有機 EL 素子は、発光層 15 上に、電子輸送層 20 が設けられ、この電子輸送層 20 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 1 の実施の形態に係る有機 EL 素子と同様の構成である。電子輸送層 20 を構成する材料としては、8-ヒドロキシキノリン誘導体等のキノリン系化合物の金属錯体、ビスナフチルオキサジアゾール、p-tert-ブチルフェニル-ビフェニル-オキサジアゾール、2-ナフチル-5-フェニル-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール系化合物、またはこれらの残基を側鎖に含有するポリマーなどを用いることができる。このような電子輸送層 20 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、電子輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピンコート法、ディッピング法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。特に、上記の電子輸送材料と、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属とを共蒸着することによって、電子輸送層 20 を形成することが好ましい。この第 2 の実施の形態に係る有機 EL 素子によれば、前述の第 1 の実施の形態に係る有機 EL 素子と同様の効果が得られる。また、電子輸送層 20 が形成されているため、ホール (正孔) の素抜けが防止されると共

に、電子の輸送がスムーズとなり、発光開始電圧が一層低下し、更に、発光効率の一層の向上を図ることができる。

【0049】図3は、本発明の第3の実施の形態に係る有機EL素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子は、電子輸送層20上に、電子注入層25が設けられ、この電子注入層25上に、陰極層3が設けられていること以外は、第2の実施の形態に係る有機EL素子と同様の構成である。電子注入層25を構成する材料としては、LiF、MgF<sub>2</sub>、CsF等の金属フッ化物、AlO<sub>3</sub>、SrO等の金属酸化物、アルミニウム等の金属の錯体などの化合物から、アノードおよび電子輸送層を構成する材料の仕事関数、LUMOレベルを考慮して適宜選択することができるこの電子注入層25は、電子輸送層20の表面全面に形成されていても、当該表面に点在した状態で形成されていてもよく、また、その厚みは、0.1~20nm程度でよい。このような電子注入層25は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法により形成することができる。この第3の実施の形態に係る有機EL素子によれば、前述の第1の実施の形態および第2の実施の形態に係る有機EL素子と同様の効果が得られる。また、電子注入層25が形成されているため、アノードからの電子の注入がスムーズとなり、発光開始電圧が一層低下し、更に、発光効率の一層の向上を図ることができる。

【0050】図4は、本発明の第4の実施の形態に係る有機EL素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子は、陽極層2上に、正孔注入層30が設けられ、この正孔注入層30上に、正孔輸送層10が設けられていること以外は、第1の実施の形態に係る有機EL素子と同様の構成である。正孔注入層30を構成する材料としては、銅フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン、商品名「PEDOT」（バイエル社製）で市販されているポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体などを用いることができる。このような正孔注入層30は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、電子輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。また、その厚みは、1~100nmである。この第4の実施の形態に係る有機EL素子によれば、前述の第1の実施の形態に係る有機EL素子と同様の効果が得られる。また、正孔注入層30が形成されているため、ホール注入障害を防止することができる。

【0051】図5は、本発明の第5の実施の形態に係る有機EL素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子は、発光層15上に、電子輸送層20が設けられ、この電子輸送層20上に、陰極層3が設けられていること以外は、第4の実施の形態に係る有機EL素子

と同様の構成である。電子輸送層20を構成する材料としては、第2の実施の形態に係る有機EL素子と同様のものを用いることができる。この第5の実施の形態に係る有機EL素子によれば、前述の第1の実施の形態、第2の実施の形態および第4の実施の形態に係る有機EL素子と同様の効果が得られる。

【0052】図6は、本発明の第6の実施の形態に係る有機EL素子の構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子は、電子輸送層20上に、電子注入層25が設けられ、この電子注入層25上に、陰極層3が設けられていること以外は、第5の実施の形態に係る有機EL素子と同様の構成である。電子注入層25を構成する材料としては、第3の実施の形態に係る有機EL素子と同様のものを用いることができる。この第6の実施の形態に係る有機EL素子によれば、前述の第1の実施の形態~第4の実施の形態に係る有機EL素子と同様の効果が得られる。

【0053】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」は、「質量部」を意味する。

【0054】〔カルバゾール誘導体の合成〕

〈誘導体合成例1〉還流装置付きのフラスコに、出発物質としてカルバゾール20gと、メタル化剤として水酸化カリウム15gと、ニトロベンゼン80ミリリットルとをこの順で加えて室温で攪拌した後、この系を攪拌しながら1時間かけて80℃に昇温し、さらに80℃で1時間攪拌した後、その系を直ちに90℃に昇温して1.5時間攪拌することにより反応溶液を得た。得られた反応溶液を冷却した後には濾過し、得られた反応生成物を酢酸に溶解して再結晶させることにより、反応生成物15gを回収した。得られた反応生成物は、N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール（以下、「化合物(1)」）であることが確認された。

【0055】滴下ロート付き3ロフラスコに、化合物(1)5gと、酢酸80ミリリットルとを仕込み、化合物(1)を酢酸に溶解した後、この系に臭素8.2gを室温で滴下して5時間反応させることにより反応溶液を得た。得られた反応溶液を氷水400ミリリットル中に注ぎ、反応生成物を析出して回収し、それをテトラヒドロフラン（THF）に溶解して再結晶することにより、反応生成物7gを得た。得られた反応生成物は、3,6-ジブロム[N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール]（以下、「化合物(2)」）であることが確認された。

【0056】不活性ガスの雰囲気中で還流装置付き3ロフラスコ内において、化合物(2)5gと、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（Pd<sub>2</sub>（dba）<sub>3</sub>）3100mgと、ナトリウム-t-ブトキシド3gとを、m-キシレン300ミリリットルに溶解さ

せ、これにm-トリルフェニルアミン6.2gと、トリス(t-ブチル)フォスフィン91mgとを添加して室温で攪拌した後、その系を120℃で2時間加熱することによって反応を行った。反応溶液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析して反応が終了したことを確認し、当該反応溶液を食塩水で洗浄し、その後、エーテルによって抽出、次いで脱水・乾燥処理した後、溶媒を除去し、反応物(固体)を得た。その反応物をアセトンに溶解させ、メタノールを用いて沈殿精製することにより、反応生成物6gを回収した。得られた反応生成物は、3,6-ビス(m-トリルフェニルアミノ)[N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール](以下、「化合物(3)」という。)であることが確認された。

【0057】加圧反応装置に、化合物(3)5gと、触媒として10質量%となる量のパラジウムカーボン(パラジウム5%担持)とを仕込み、ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒の存在下で水素添加反応させた。その後、触媒を濾過により分離し、カラムを用いて精製することにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物は、3,6-ビス(m-トリルフェニルアミノ)[N-(p-アミノフェニル)カルバゾール](以下、「化合物(4)」という。)であることが確認され、その純度は97%、収率は85%であった。

【0058】化合物(4)3.1gと、メタクリロイルクロライド0.53gとを、当該化合物(4)の2倍のモル量のトリエチルアミン(脱HCl剤)の存在下で反応させた後、生成したトリエチルアミン塩酸塩および残存したトリエチルアミンを除去することにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物は、前記式(a)で表されるカルバゾール誘導体(以下、「誘導体(1)」という。)であることが確認された。また、誘導体(1)の収率は85%であった。

【0059】〈誘導体合成例2〉合成例1と同様にして化合物(4)を合成し、この化合物(4)5gを、滴下ロート付きフラスコ内においてトルエンに溶かし、この溶液に2-イソシアナートエチルメタクリレート1.3gを-70℃で滴下接触させた後、この系の温度を徐々に30℃に上げて反応を完結させた。なお、この反応は定量的であった。得られた反応溶液をカラムを用いて分離することにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物は、前記式(b)で表されるカルバゾール誘導体(以下、「誘導体(2)」という。)であることが確認された。また、誘導体(2)の純度は98%であった。

【0060】〔特定のカルバゾール系重合体の合成〕  
〈重合体合成例1〉容積50ミリリットルの耐圧ビンの内部を窒素ガスで置換した後、この耐圧ビン内に、窒素気流下で誘導体(1)20ミリモルと、N,N-ジメチルホルムアミド10ミリリットルとを仕込み、誘導体(1)をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた。

この溶液を攪拌しながら、当該溶液にラジカル重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル2ミリモルを添加し、この系を室温から70℃に上昇させて反応温度70℃、反応時間18時間の条件でラジカル重合を行うことにより、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を、その50倍の量のメタノール中に投入することによって重合体を凝固させることにより、重合体を回収した。この重合体を常法により再沈精製し、その後、50℃で1日間減圧乾燥した。以下、得られた重合体を重合体(A-1)という。得られた重合体(A-1)は、前記式

(a)で表される特定構造単位よりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。また、重合体(A-1)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒:テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、10300であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.5であった。

【0061】〈重合体合成例2〉誘導体(1)20ミリモルの代わりに誘導体(2)20ミリモルを用いたこと以外は、重合体合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(A-2)という。得られた重合体(A-2)は、前記式(b)で表される特定構造単位よりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。また、重合体(A-2)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒:テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、28000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.65であった。

【0062】〈重合体合成例3〉誘導体(1)20ミリモルの代わりに誘導体(2)20ミリモルを用い、またN-ビニルカルバゾール20ミリモルを共に用いたこと以外は、重合体合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(A-3)という。また、このカルバゾール系重合体(A-3)は、前記式(b)で表される特定構造単位と、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位とよりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。また、重合体(A-3)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒:テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、20000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.65であった。そして、重合体(A-3)は、特定構造単位を50質量%含有するものであった。

【0063】〈重合体合成例4〉誘導体(1)20ミリモルの代わりに誘導体(2)20ミリモルを用い、また前記式(c)で表される化合物10ミリモルを共に用いたこと以外は、重合体合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(A-4)という。また、このカルバゾール系重合体(A-4)は、前記式(b)で表される特定構造単位と、前記式(c)で表される共重合性単量体に由来する構造単位とよりなるカル

パゾール系重合体であることが確認された。また、重合体 (A-4) の重量平均分子量  $M_w$  は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (溶媒: テトラヒドロフラン) によるポリスチレン換算で、28000 であり、重量平均分子量と数平均分子量との比  $M_w/M_n$  は 1.65 であった。そして、重合体 (A-4) は、特定構造単位を 70 質量% 含有するものであった。

【0064】〈実施例 1〉重合体 (A-1) 1.5 部を、テトラクロロエタン 100 部に溶解させることにより、正孔輸送層形成溶液を調製した。5 cm 角のガラスよりなる透明基板の表面に ITO 膜 (陽極層) が形成されてなる積層材料を用意し、この積層材料における ITO 膜の表面に、調製した正孔輸送層形成溶液を、スピンコーターによって塗布した後、加熱処理による有機溶剤の除去処理を行うことにより、厚みが 25 nm の正孔輸送層を形成した。次いで、この正孔輸送層上に、真空蒸着法によって厚みが 50 nm のトリスキノリノラートアルミニウムよりなる発光層を形成し、この発光層の表面に、真空蒸着法によって、厚みが 200 nm で 5 mm 角のマグネシウムおよび銀の合金膜 (陰極層) を形成することにより、図 1 に示す構成の有機 EL 素子を製造した。

【0065】〈実施例 2〉重合体 (A-1) の代わりに重合体 (A-2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造した。

【0066】〈実施例 3〉重合体 (A-1) の代わりに重合体 (A-3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造した。

【0067】〈実施例 4〉重合体 (A-1) の代わりに重合体 (A-4) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造した。

【0068】〈実施例 5〉重合体 (A-1) の代わりに

に、重合体 (A-2) と、N-ビニルカルバゾールおよび 2-(4-ビニルフェニル)-5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾールの共重合体 (モル比が 9:1 で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 19000 のもの) とを重量比で 1 対 1 とする割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造した。この有機 EL 素子は、その正孔輸送層を構成する全重合体における特定構造単位の割合が 50 質量% である。

【0069】〈比較例 1〉重合体 (A-1) の代わりに、N-ポリビニルカルバゾールを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較用の有機 EL 素子を製造した。

【0070】〔有機 EL 素子の評価〕

(1) 発光開始電圧および最高発光輝度: 実施例 1 ~ 実施例 5 および比較例 1 に係る有機 EL 素子の各々に対し、ITO 膜をアノードとし、マグネシウムおよび銀の合金膜をカソードとして直流電圧を印加することにより、発光層を発光させ、その最高発光輝度を輝度計「LS-100」(ミノルタ社製) により測定した。また、そのときの発光開始電圧を電圧計「R8240」(ADVANTEST 社製) により測定した。

(2) 耐久性: 実施例 1 ~ 実施例 5 および比較例 1 に係る有機 EL 素子の各々について、印加電流を 15 mA で一定にした状態で発光層を発光させ、発光開始からその発光輝度が初期の発光輝度の 2 分の 1 となるまでの時間 (半減期) を測定し、比較例 1 に係る有機 EL 素子の半減期を 100 としたときの相対値 (以下、「半減寿命」という。) を求めた。以上、結果を下記表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
発光開始電圧 (V)	5.2	4.9	5.9	4.8	5.3	10.3
最高発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	17000	20000	12000	15000	16000	6000
半減寿命	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	100

【0072】表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 実施例 5 に係る有機 EL 素子は、比較例 1 に係る有機 EL 素子に比べて、発光開始電圧が低く、発光輝度が高く、しかも、優れた耐久性を有するものであることが確認された。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、発光開始電圧が低く、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図 3】本発明の第 3 の実施の形態に係る有機エレクト



27

ロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図4】本発明の第4の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図5】本発明の第5の実施の形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

【図6】本発明の第6の実施の形態に係る有機エレクト

28

ロルミネッセンス素子の構成を示す説明用断面図である。

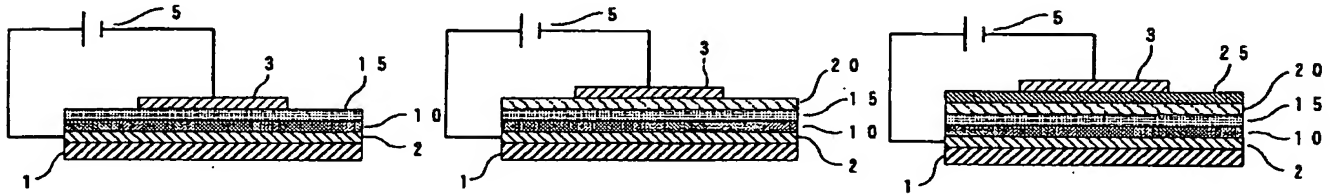
【符号の説明】

- |          |          |
|----------|----------|
| 1 透明基板   | 2 陽極層    |
| 3 陰極層    | 5 直流電源   |
| 10 正孔輸送層 | 15 発光層   |
| 20 電子輸送層 | 25 電子注入層 |
| 30 正孔注入層 |          |

【図1】

【図2】

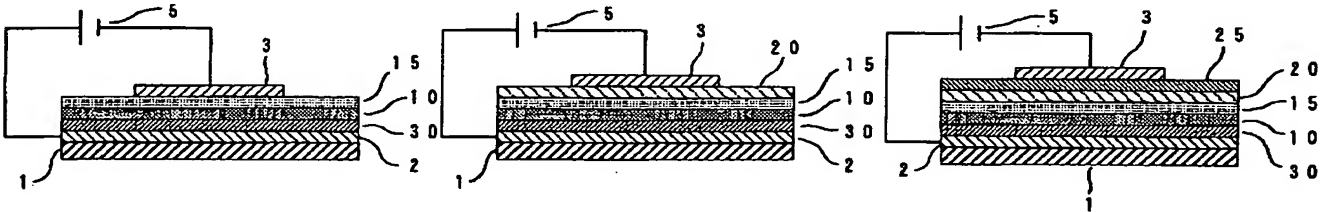
【図3】



【図4】

【図5】

【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C09K 11/06

H05B 33/14

識別記号

690

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

タームコード (参考)

690

A

(72)発明者 榎原 満彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 安田 博幸

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 根来 靖典

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 CA01 CB01

DA01 DB03 EB00

4J100 AB07P AL08P AM21P BA27P

BA37P BC43P BC65P CA01

DA01 DA04 FA03 JA32